

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) № de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)(21) № d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.31871

(13) DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 3 septembre 1971, à 14 h 19 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 17 du 28-4-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) .. C 10 g 35/00/ C 01 b 2/00; C 10 g 11/00.

(71) Déposant : Société dite : TOYO ENGINEERING CORPORATION, résidant au Japon.

(71) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, Paris (9).

(54) Procédé de fabrication de mélanges gazeux riches en hydrogène.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée au Japon le 4 septembre 1970,
n. 77.613/1970 au nom de la demanderesse.*

L'invention concerne le réformage catalytique à la vapeur d'eau des hydrocarbures, en utilisant un catalyseur exempt de silice, pour produire un mélange gazeux riche en hydrogène.

Pour la production d'hydrogène gazeux à partir d'hydrocarbures, 5 c'est-à-dire pour la transformation d'hydrocarbures normalement liquides ou gazeux par craquage à l'état de produits de poids moléculaire inférieur, deux procédés généraux ont été largement utilisés dans la technique : (1) un procédé dans lequel les hydrocarbures sont mélangés à un agent oxydant de façon à effectuer une oxydation 10 partielle, et (2) un procédé dans lequel on chauffe ensemble des hydrocarbures et de la vapeur d'eau dans une opération connue sous le nom de "steam reforming" ou réformage à la vapeur d'eau.

Le procédé (1) est applicable à une large gamme de charges d'-hydrocarbures, allant du méthane aux résidus de la distillation d'-15 huiles minérales. Il présente cependant cet inconvénient marqué qu'il nécessite de l'oxygène pratiquement pur comme seul agent oxydant pratique.

Dans le procédé (2), bien qu'il ne soit pas nécessaire d'utiliser de l'oxygène pur pour le craquage, la gamme des charges d'-hydrocarbures est extrêmement limitée. Ceci provient du fait que le 20 procédé est très sensible au dépôt de carbone. Cette tendance au dépôt de carbone augmente au fur et à mesure que le poids moléculaire des hydrocarbures introduits s'accroît, et elle est particulièrement marquée lorsqu'on utilise le catalyseur classique à l'oxyde de nickel. Par suite, on ne peut utiliser dans le procédé (2) 25 que des hydrocarbures de faible poids moléculaire, et il n'a pas été possible d'utiliser industriellement des hydrocarbures plus lourds que le naphta (huile légère).

Un autre problème important dans le craquage des hydrocarbures 30 pour former des mélanges gazeux suivant la technique antérieure est l'effet d'empoisonnement exercé par le soufre sur les catalyseurs précédemment utilisés. Ceci nécessite une désulfuration de la charge jusqu'à une teneur en soufre inférieure à environ 0,2 ppm.

La réaction de réformage à la vapeur d'eau est une réaction 35 endothermique, et il est souhaitable d'effectuer la réaction à des températures élevées. Cependant, les catalyseurs antérieurs contenant, comme constituants principaux, de l'oxyde de nickel et des oxydes de métaux alcalins présentent l'inconvénient qu'à haute température, par exemple à environ 850°C, ce constituant du catalyseur 40 réagit avec son support réfractaire pour former une solution solide

et il se trouve ainsi rapidement désactivé.

La présente invention fournit un procédé de réformage à la vapeur d'eau de divers hydrocarbures qui est exempt des inconvénients ci-dessus.

5 En vue de trouver un procédé de gazéification de fractions plus lourdes que le naphta, parmi lesquelles le kérosène, l'huile légère, etc, par la réaction de réformage à la vapeur d'eau, la Demanderesse a essayé d'utiliser ces fractions plus lourdes que le naphta, et elle a trouvé que le dépôt de carbone sur le catalyseur 10 était généralement important, et que dans ces conditions l'activité du catalyseur diminuait rapidement.

En général, les hydrocarbures deviennent instables et leurs points de décomposition s'abaissent au fur et à mesure que leur nombre d'atomes de carbone augmente. Par conséquent, le craquage 15 d'hydrocarbures lourds est possible à basse température, et quelques études préliminaires antérieures ont été faites sur le craquage de ces produits. Dans la réaction de réformage à la vapeur d'eau à basse température, à l'équilibre, le milieu renferme une forte proportion de méthane, ce qui n'est pas souhaitable lorsqu'on désire 20 de l'hydrogène gazeux de haute pureté. De plus, on ne peut pas éviter la précipitation de produits carbonés.

A titre d'exemple de ces études antérieures, il a été indiqué que la quantité de méthane est de 31,7 % dans un gaz sec se trouvant à l'état d'équilibre thermodynamique à 500°C, et sous 30 kg/cm² et que le rapport de la vapeur d'eau au carbone dans le procédé 25 est de 3.

Les expériences suivantes sont données à titre d'illustration des relations de base. Pour illustrer la réaction de réformage à la vapeur d'eau des hydrocarbures à une température supérieure à 800°C, 30 on fait d'abord passer un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau à travers un tube creux chauffé extérieurement. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Hydrocarbure fourni	Fractions d'huile brute du Koweit ayant un point d'ébullition final de 170°C
35 Débit d'hydrocarbure	6,94 g/minute
Rapport molaire de la vapeur d'eau au carbone	4,0
Température de réaction	1100°C
Quantité de gaz produite	23,2 litres normaux/minute

Composition du gaz produit (volume %)	H ₂ 65,3, CH ₄ 9,6, CO 18,4, CO ₂ 6,5, C ₂ H ₄ 0,1, C ₂ H ₂ 0,1
Taux de gazéification du carbone	75,0 %

5 Les résultats des observations faites au cours de la réaction dans la zone de réaction sont données à la Fig. 1 des dessins annexés.

Sur cette Fig. 1, la distance entre l'orifice d'entrée et l'orifice de sortie est représentée en abscisse en quantités égales, 10 et le taux de gazéification du carbone est représenté sur l'axe des ordonnées de gauche, suivant une échelle logarithmique. La variation du taux de gazéification du carbone est représentée sur la figure par une ligne brisée.

Le taux de gazéification du carbone est défini comme suit dans 15 le présent mémoire :

$$\text{taux de gazéification du carbone (\%)} = \frac{\text{quantité de carbone dans le gaz produit}}{\text{quantité de carbone dans les hydrocarbures introduits}} \times 100$$

20 De la même façon, la sélectivité est représentée, sur l'ordonnée de droite, suivant une échelle logarithmique. La variation de la sélectivité de la réaction produisant le gaz pour les constituants respectifs dans le mélange gazeux obtenu à partir du carbone des hydrocarbures introduits est représentée en traits pleins.

25 Si l'on considère les relations de base de la Fig. 1, on note que la ligne brisée supérieure, montrant le taux de gazéification du carbone, diminue jusqu'à un point proche de l'orifice de sortie de la zone de réaction, et ceci suggère que les hydrocarbures introduits n'ont pas réagi avec la vapeur d'eau, mais sont simplement craqués thermiquement en éthylène et en acétylène. Si on augmente le temps de séjour pour réduire la quantité d'hydrocarbures résiduels, on augmente la quantité de précipité de substance carbonée. Ceci est clairement indiqué par les courbes montrant les sélectivités de l'acétylène et de l'éthylène, respectivement, et 30 aussi par les courbes de la Fig. 1 montrant les sélectivités de la vapeur d'eau, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique.

35 Dans la production des oléfines par craquage thermique d'hydrocarbures, on utilise un procédé dans lequel le temps de séjour dans la zone de réaction est court, de façon à éviter la précipitation du carbone. Cependant, si l'objectif visé est la production 40

d'hydrogène, le temps de séjour ne peut pas être raccourci sans provoquer une augmentation de la quantité de produits n'ayant pas réagi ou de produits intermédiaires.

Par conséquent, les essais effectués en vue de trouver un procédé de gazéification situé entre le procédé de réformage catalytique à la vapeur d'eau classique et le procédé d'oxydation partielle non catalytique antérieur, en faisant varier les hydrocarbures de départ et les températures de réaction, ont révélé que l'on ne peut pas obtenir d'augmentation importante du taux de gazéification du carbone par une réaction effectuée dans un réacteur ne contenant pas de catalyseur, tel que celui décrit ci-dessus.

Sur la base de la découverte ci-dessus, on a trouvé de façon surprenante que l'on pouvait utiliser des catalyseurs connus pour leurs faibles activités pour obtenir des résultats impossibles à obtenir auparavant en utilisant des catalyseurs de réformage à la vapeur d'eau très actifs et très sensibles, ou impossibles à obtenir en utilisant un procédé ne faisant appel à aucun catalyseur. La découverte qui caractérise l'invention conduit ainsi aux résultats favorables des deux procédés (1) et (2) ci-dessus. On a trouvé que les catalyseurs pouvaient être choisis comme il est indiqué ci-dessus, et c'est ainsi que l'on est parvenu au procédé de l'invention.

Les dessins annexés sont des représentations graphiques de facteurs intervenant dans le craquage à la vapeur d'eau.

- Les Fig. 1, 2 et 3 montrent les relations entre les variations des taux de gazéification du carbone des charges classiques d'hydrocarbures dans les conditions du craquage à la vapeur d'eau, les taux de sélectivité de la conversion relatifs aux constituants gazeux, et la distance parcourue, c'est-à-dire le temps de séjour dans la zone de réaction;

- la Fig. 4 est un graphique montrant la relation entre le taux de gazéification du carbone et la température de réaction;

- la Fig. 5 est un graphique montrant la relation entre le taux de gazéification du carbone et le rapport molaire de la vapeur d'eau au carbone;

- la Fig. 6 est un graphique montrant la relation entre la variation du taux de gazéification du carbone et la variation de la teneur en oxyde de beryllium dans le catalyseur;

- la Fig. 7 est un graphique montrant la relation entre la va-

riation du taux de gazéification du carbone et la variation de la teneur en oxyde de calcium du catalyseur; et

- la Fig. 8 est un graphique montrant la relation entre la variation du taux de gazéification du carbone et la variation de la teneur en oxyde de strontium du catalyseur.

On décrira ci-après une expérimentation supplémentaire illustrant d'autres relations de base.

Un constituant principal des catalyseurs habituellement utilisés dans le réformage à la vapeur d'eau des hydrocarbures légers est l'oxyde de nickel. Cependant, on a choisi non pas l'oxyde de nickel mais, conformément au principe ci-dessus, l'oxyde d'aluminium de haute pureté, doué d'une haute stabilité aux températures élevées, et compatible avec des molécules d'eau, comme l'une des caractéristiques du procédé de l'invention. L'oxyde de nickel est un semi-conducteur dit du type P, qui a notoirement tendance à accélérer le dépôt de carbone et qui est susceptible d'être empoisonné par le soufre à la dose de 5 ppm ou davantage. L'expérience ci-dessous a été conçue pour examiner le comportement de l'oxyde d'aluminium sous ces aspects.

20 Hydrocarbure introduit Fractions d'huile brute de Minas ayant un point d'ébullition final de 290°C

Débit d'hydrocarbure 7,87 g/minute

25 Rapport molaire de la vapeur d'eau au carbone 4,0

Température de réaction 1100°C

Quantité de gaz dégagée 32,7 litres normaux/minute

Composition du gaz dégagé (volume %) H_2 63,7, CH_4 9,0, CO 11,9, CO_2 15,4

30 Taux de gazéification du carbone 95,2 %

La Fig. 2 montre les résultats d'observations faites au cours de cette expérience pendant la réaction, dans la zone de réaction.

Puis on effectue la même réaction en présence d'oxyde d'aluminium dans les conditions suivantes :

35 Hydrocarbure introduit Fraction d'huile brute de Minas ayant un point d'ébullition final de 290°C

Débit d'hydrocarbure 7,87 g/minute

Température de réaction 1100°C

Quantité de gaz dégagée 37,1 litres normaux/minute

40 Composition du gaz dégagé (volume %) H_2 69,4, CH_4 2,4, CO 14,5, CO_2 13,7

Vitesse de gazéification du carbone 95,0 %

La Fig. 3 montre les résultats d'observations faites au cours de cette expérience pendant la réaction, dans la zone de réaction.

Concernant l'action catalytique à une température supérieure à 5 1000°C, on a généralement émis dans le passé des pronostics négatifs, et l'on a considéré le catalyseur, en atmosphère à haute température, comme un simple milieu de transfert de chaleur. En comparant les Fig. 1, 2 et 3, on voit clairement que les résultats différents obtenus dans le cas des deux oxydes d'aluminium ne peuvent 10 être attribués logiquement qu'à des différences d'action catalytique et non à de simples phénomènes de transfert de chaleur.

Un résultat d'une importance notable, lorsqu'on utilise l'oxyde d'aluminium α ou l'oxyde d'aluminium γ dans la zone de réaction, est qu'il ne se dépose pas du tout de carbone sur la surface 15 du catalyseur, ce qui est surprenant. Si l'on arrête la réaction pour examiner le catalyseur, on trouve que sa surface est propre et d'un blanc pur, sauf du côté de l'orifice d'entrée de la couche de catalyseur.

Si l'on incorpore de la silice en tant qu'impureté arbitraire 20 dans l'oxyde d'aluminium, et si l'on augmente la concentration de l'impureté, il commence à se déposer du carbone à la surface du catalyseur. Pour une teneur en silice d'environ 10 % en poids, il n'est pas possible de maintenir propre la surface du catalyseur, et celui-ci se recouvre en peu de temps d'un dépôt de carbone.

25 Un tel dépôt se produit aussi si l'on incorpore en tant qu'impuretés des substances autres que la silice, telles que des oxydes d'éléments du groupe IV de la classification périodique et des oxydes de métaux lourds dans des proportions supérieures à environ 10%.

30 Compte tenu des faits décrits ci-dessus, on voit qu'une des caractéristiques de l'oxyde d'aluminium est son action catalytique, nouvellement découverte, pour accélérer la réaction d'hydrocarbures, et en particulier de produits carbonés, avec la vapeur d'eau.

On a effectué la gazéification d'une huile brute en présence d'oxyde d'aluminium α , ce qui a donné les bons résultats suivants:

35	Hydrocarbure introduit	Huile brute de Koweit
	Fraction ayant un point d'ébullition final inférieur à 100°C	12,27 % en poids
	Naphta	12,58
	Kérosène et huile légère	29,90
	Bitume	20,85
40	Débit d'hydrocarbure	8,44 g/minute

	Rapport molaire de la vapeur d'eau au carbone	4,0
	Température de réaction	1100°C
	Quantité de gaz dégagée	34,4 litres normaux/minute
5	Composition du gaz dégagé (volume %)	H ₂ 64,7, CH ₄ 9,4, CO 12,3, CO ₂ 13,8
	Taux de gazéification du carbone	90,3 %

Les Fig. 4 et 5 montrent respectivement les relations entre la température de réaction en tant que facteur influençant l'action catalytique de l'oxyde d'aluminium et le taux de gazéification du carbone, et aussi entre le rapport molaire de la vapeur d'eau au carbone en tant que facteur influençant la réaction catalytique, et le taux de gazéification dans les expériences.

Ainsi, l'influence de la température de réaction est notable, et on obtient de bons résultats à des températures supérieures à 1000°C. En outre, l'influence du rapport de la vapeur d'eau au carbone est relativement faible.

On trouvera ci-dessous les résultats obtenus dans une expérience montrant l'influence du soufre qui est un poison du catalyseur toujours gênant :

	Hydrocarbure introduit	Fraction d'huile brute de Koweit
		Point d'ébullition final : 315°C
		Composition (% en poids) :
25		C 85,78
		H 14,07
		S 0,43
	Débit d'hydrocarbure	7,56 g/minute
	Rapport molaire de la vapeur d'eau au carbone	4,1
30	Température de réaction	1100°C
	Quantité de gaz dégagée	32,1 litres normaux/minute
	Composition du gaz dégagé (volume %)	H ₂ 64,0, CH ₄ 10,8, CO 11,2, CO ₂ 13,8
	Taux de gazéification du carbone	95,9 %

35 On a utilisé dans l'expérience une fraction ayant la teneur en soufre relativement très élevée de 4300 ppm, mais on n'a détecté aucune influence du soufre, ni aucune modification de l'oxyde d'aluminium utilisé comme catalyseur.

40 Dans les recherches décrites ci-dessus, on a montré que l'oxyde d'aluminium utilisé seul est capable de gazéifier des produits carbonés à des températures supérieures à 1000°C, et qu'en particu-

lier, il est capable de gazéifier des hydrocarbures contenant 20 % d'huile résiduelle de distillation, comme des huiles brutes, avec un taux de gazéification élevé, supérieur à 90 %. Sur la base de cette découverte, la Demanderesse est passée à des catalyseurs 5 constitués de plusieurs ingrédients, à savoir l'oxyde d'aluminium et d'autres oxydes métalliques, en particulier des oxydes métalliques basiques, de façon à obtenir des avantages supplémentaires du point de vue industriel. Les expériences décrites ci-après ont montré qu'il ne se produit pas de dépôt de carbone important dans la 10 gazéification des hydrocarbures, en particulier des hydrocarbures lourds contenant des huiles résiduelles, en utilisant des catalyseurs constitués d'oxyde d'aluminium et d'un ou plusieurs produits choisis parmi l'oxyde de beryllium, l'oxyde de calcium et l'oxyde de strontium présents en tant que principaux constituants secondaires, et que la réaction de gazéification se déroule régulièrement à 15 une température légèrement inférieure à celle utilisée dans le cas de l'oxyde d'aluminium seul.

Les catalyseurs utilisés dans le procédé de l'invention comprennent des produits frittés d'oxyde d'aluminium et d'un ou plusieurs produits choisis parmi l'oxyde de beryllium, l'oxyde de calcium et l'oxyde de strontium.

Bien que l'action particulière de chacun des constituants individuels des compositions de catalyseur obtenues en associant ces produits n'ait pas encore été déterminée, l'oxyde de calcium et l'oxyde de strontium sont doués d'un pouvoir de commande des réactions de déshydrogénéation des hydrocarbures tel qu'ils inhibent la polymérisation thermique.

L'oxyde d'aluminium accélère la réaction des hydrocarbures et de la vapeur d'eau. Si les catalyseurs sont frittés ou cristallisés, 30 l'oxyde d'aluminium est solidement combiné aux oxydes alcalino-terreux, principalement dans une structure du genre spinelle, ce qui augmente la résistance mécanique des catalyseurs moulés.

On a proposé dans le passé une théorie selon laquelle aux températures supérieures à 600°C, des catalyseurs tels que ceux précédemment décrits sont inactivés et agissent simplement comme milieux de transfert de chaleur, parce que la concentration en hydrogène à leur surface est rapidement réduite. Cependant, le pouvoir surprenant des catalyseurs ci-dessus d'agir sur la réaction de déshydrogénéation des hydrocarbures, empêchant ainsi le dépôt de carbone,

est considérée comme due à l'action de la couche externe d'électrons des atomes constituant les catalyseurs, et, en outre, au fait que la couche externe d'électrons des catalyseurs est aisément activée aux températures élevées. Les catalyseurs sont donc doués d'un remarquable pouvoir d'empêcher le dépôt de carbone aux températures élevées.

Les compositions des catalyseurs utilisés dans le procédé de l'invention sont caractérisées en ce que la capacité des oxydes de métaux alcalino-terreux d'empêcher le dépôt de carbone est réduite au fur et à mesure que l'on augmente la quantité d'oxyde d'aluminium. En conséquence, la teneur en oxyde de métal alcalino-terreux doit être d'au moins 10 % en poids, et par suite la teneur en oxyde d'aluminium d'au plus 90 % en poids.

De plus, la gamme des proportions du constituant facultatif, l'oxyde de calcium, qui contient le catalyseur, va de 10 à 60 % en poids, celle correspondant à l'oxyde de beryllium va de 20 à 60 % en poids, et celle de l'oxyde de strontium va de 20 à 60 % en poids. Dans les mélanges ternaires et quaternaires, la teneur en oxyde de beryllium peut être abaissée à une valeur aussi faible que 6 % si la teneur des autres constituants facultatifs est telle qu'indiquée ci-dessus.

Dans le procédé de l'invention, une température de réaction supérieure à 850°C convient, et celle-ci peut être supérieure à 1000°C; elle peut même aller jusqu'à 1100°C. Si l'on utilise des matières premières ayant une teneur élevée en hydrocarbures lourds, on utilise de préférence une température relativement élevée dans cette gamme. Par contre, dans le cas d'une teneur élevée en hydrocarbures légers, on utilise de préférence une température relativement basse.

La vitesse spatiale d'écoulement des réactifs dans le procédé de l'invention est dans la gamme de 1000 à 3000 h^{-1} . Le rapport molaire de la vapeur d'eau au carbone peut aller de 2 à 10.

La réaction peut s'effectuer sous la pression atmosphérique ou sous une pression supérieure. La pression de travail n'est pas critique et peut prendre une valeur quelconque entre la pression atmosphérique et 300 atmosphères.

Dans la réaction de l'invention, on peut utiliser des réacteurs contenant au moins un lit fixe de catalyseur, ou des lits fluides, ou des lits soufflés.

La chaleur de réaction peut être fournie soit par un dispositif

de chauffage externe dans lequel le réacteur est chauffé extérieurement à travers une paroi d'échange thermique; soit par un dispositif de chauffage dit "interne", dans lequel on alimente le réacteur avec une quantité appropriée d'oxygène ou d'un air riche en 5 oxygène, et dans lequel on utilise la chaleur engendrée par l'oxydation partielle des matières premières.

Comme il sera expliqué ci-après, les impuretés contenues dans les matières premières introduites, telles que le soufre, n'exercent aucune influence particulière. Par conséquent, aucune limitation 10 de la composition des matières premières n'est nécessaire dans les gammes qui se rencontrent normalement dans les produits pétroliers classiques.

L'invention comprend le réformage d'huiles lourdes telles que des huiles brutes ainsi que du naphta, du kérosène ou des fractions 15 d'huiles légères provenant de ces huiles brutes, et des mélanges d'huiles légères et d'huiles brutes. Les huiles légères sont celles contenant de 6 à 8 atomes de carbone telles qu'heptanes, octanes, etc.

Si l'on utilise comme charges des huiles telles que des huiles 20 brutes contenant des huiles de base résiduelles, la réaction doit être effectuée à une température supérieure à 950°C, pour empêcher le dépôt de carbone. En général, des cristaux eutectiques d'oxyde d'aluminium et d'oxydes de métaux alcalino-terreux sont suffisamment stables et durables à une température aussi élevée.

En général, les huiles lourdes ont des teneurs élevées en soufre, et la Demanderesse a utilisé comme matière première une huile brute de Koweit ayant une teneur en soufre particulièrement élevée, mais aucun composé soufré n'est apparu sur le catalyseur, et on n'a détecté aucune diminution de l'activité du catalyseur.

L'oxyde de beryllium est relativement cher, et par conséquent 30 sa teneur dans le catalyseur peut être réduite au minimum pour des raisons économiques. Cependant, on a trouvé, par des expériences sur diverses compositions, que la présence d'oxyde de beryllium libre dans le catalyseur, en plus de l'oxyde de beryllium constituant 35 l'eutectique cristallin, était très efficace pour empêcher le dépôt de carbone dans la réaction de réformage à la vapeur d'eau.

Dans le système binaire oxyde de beryllium-oxyde d'aluminium, le $BeO-Al_2O_3$ cristallin se forme relativement facilement. La teneur en oxyde de beryllium du catalyseur doit être d'au moins 20 % et 40 est de préférence supérieure à 30 % en poids.

Bien qu'il soit onéreux, comme il a été dit ci-dessus, l'oxyde de beryllium présente les avantages caractéristiques suivants :

En premier lieu, l'oxyde de beryllium empêche le dépôt de carbone même à une température relativement basse.

5 Si l'on utilise le catalyseur oxyde de calcium-oxyde d'aluminium indiqué ci-dessous, il est nécessaire que la température de réaction soit de 1050-1100°C pour empêcher le dépôt de carbone dans le réformage à la vapeur d'eau de l'huile brute de Koweit. Par contre, si l'on utilise un catalyseur oxyde de beryllium-oxyde d'aluminium, le dépôt de carbone ne se produit pas même à des températures de réaction de 950 à 1050°C.

En second lieu, la conductibilité thermique, propriété importante, est extrêmement élevée pour l'oxyde de beryllium, et par conséquent, la conductibilité thermique du catalyseur contenant de l'oxyde de beryllium est également élevée.

Les conductibilités thermiques de l'oxyde de beryllium et d'autres oxydes à 1000°C sont données ci-dessous (en kcal/m.h.°C).

	BeO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO
	16,56	5,04	6,12	4,32	5,76

20 Ainsi, la conductibilité thermique de l'oxyde de beryllium est à peu près le triple de celle des autres oxydes mentionnés.

Lorsqu'on effectue une réaction endothermique à température élevée comme la réaction de réformage à la vapeur d'eau en utilisant un dispositif de chauffage externe, il est très important du 25 point de vue économique de maintenir à basse température les surfaces chauffées du réacteur. Par conséquent, les catalyseurs contenant de l'oxyde de beryllium sont industriellement avantageux, car ils permettent de basses températures de réaction, et en outre de basses températures de la surface chauffée du réacteur, et par suite 30 de la source de chaleur.

On a également trouvé que le dépôt de carbone est en grande partie éliminé lors de la gazéification des hydrocarbures et en particulier des hydrocarbures lourds contenant de l'huile résiduelle en utilisant des catalyseurs contenant de l'oxyde d'aluminium et de 35 l'oxyde de calcium comme ingrédients principaux, et que la forme eutectique cristalline est souhaitable.

On a préparé expérimentalement diverses compositions contenant de l'oxyde de calcium et de l'oxyde d'aluminium et on les a soumises à la diffraction des rayons X, ce qui a permis de déterminer

que la teneur en oxyde de calcium doit être inférieure à 60 % en poids si l'on veut obtenir une résistance mécanique suffisante pour l'utilisation comme catalyseur. Si la teneur en oxyde de calcium est supérieure à 60°C en poids, il se forme de l'oxyde de calcium libre, qui a tendance à se réduire en poudre.

Il a été indiqué ci-dessus que l'eutectique cristallin de l'oxyde de calcium et de l'oxyde d'aluminium et l'eutectique cristallin de l'oxyde de beryllium et de l'oxyde d'aluminium accéléraient la réaction de craquage ou de réformage des hydrocarbures, et en particulier des hydrocarbures lourds, et qu'ils empêchaient aussi le dépôt de carbone au cours de la réaction. On a trouvé ainsi que l'oxyde de strontium avait une action similaire, qu'il était très efficace et que l'on pouvait obtenir une action catalytique efficace en incorporant de l'oxyde de strontium et de l'oxyde d'aluminium dans cette forme cristalline eutectique.

Il est ordinairement très difficile d'amener l'oxyde de strontium à l'état de formes moulées, mais on a trouvé que si le catalyseur d'oxyde de strontium est utilisé sous forme de poudre ou sous une forme moulée adéquate, son effet catalytique, et en particulier son effet d'empêchement du dépôt de carbone, se compare à celui de l'oxyde de beryllium.

Par comparaison avec des catalyseurs contenant de l'oxyde de calcium, les catalyseurs contenant de l'oxyde de beryllium présentent une bonne capacité d'empêchement du dépôt de carbone dans la réaction de craquage ou de réformage aux basses températures, et leur comportement à cet égard est le même que celui des catalyseurs contenant de l'oxyde de strontium.

Le coût actuel de l'oxyde de strontium est environ le dixième de celui de l'oxyde de beryllium, et la découverte de la Demanderesse suivant laquelle l'oxyde de strontium possède essentiellement les mêmes propriétés catalytiques dans le procédé de l'invention est donc très importante sur le plan industriel.

La teneur en soufre des hydrocarbures lourds est notoirement élevée, et l'on a effectué des expériences suivant l'invention en utilisant de l'huile brute de Koweit présentant une teneur en soufre particulièrement élevée, en vue d'établir l'effet d'empoisonnement du soufre sur le catalyseur de l'invention. On n'a détecté ni la formation de composés soufrés sur les catalyseurs, ni une diminution de la capacité de ceux-ci.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'il-

lustration de l'invention. Dans ces exemples, le réacteur utilisé est un réacteur tubulaire de 1000 mm de long et de 50 mm de diamètre interne, que l'on remplit de granulés de catalyseur de 10 mm de long et de 10 mm de diamètre.

5 Le réacteur tubulaire est placé et chauffé dans un four électrique.

Les huiles brutes de Koweit des exemples qui suivent présentent les propriétés ci-dessous :

Massé spécifique : 0,8532 (20/4°C)

10 Analyse élémentaire : (% en poids) :

C = 85,08 H = 12,50 S = 2,93

Distillation ASTM 33,0

10 % 90,5

20 % 145,0

15 30 % 189,5

40 % 253,0

50 % 321,0

60 % 357,0

70 % 364,0

20 La vitesse spatiale d'écoulement du courant de réactifs dans le réacteur est de 2000 h⁻¹ dans les exemples qui suivent.

L'invention comprend également l'utilisation comme charges ou comme liants de substances non indiquées dans les exemples qui suivent.

25 EXEMPLE 1.

Des mélanges de poudre d'oxyde de beryllium et d'oxyde d'aluminium dans les quatre proportions différentes qui suivent sont mélangés à de l'eau, moulés et calcinés par chauffage à 1300°C pendant plusieurs heures pour obtenir des catalyseurs BeO/Al₂O₃.

30 Au moyen de ces catalyseurs, on soumet à un réformage à la vapeur d'eau du n-heptane, ce qui donne les résultats suivants :

Teneur en BeO (% en poids)	Tempé- rature de réaction (°C)	Rapport molaire vapeur/ carbone	Composition du gaz dégagé (volume %)					Dépôt de carbone
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	
10	900	3,0	56,8	6,2	19,5	15,0	2,5	+
10	1.000	3,0	59,5	7,5	19,8	11,0	-	+
20	900	3,0	55,2	6,0	19,0	17,2	2,5	Aucun
20	1.000	3,0	60,5	7,2	19,7	12,5	-	Aucun
30	900	3,0	54,0	5,8	19,1	18,5	2,5	Aucun
40	900	3,0	54,2	5,2	19,2	19,0	2,5	Aucun

Si l'on utilise des catalyseurs BeO/Al₂O₃, on préfère que la teneur en BeO soit de 20 % ou plus élevée.

EXEMPLE 2.

On soumet à un réformage à la vapeur d'eau de l'huile brute de 5 Koweit en utilisant le même catalyseur que dans l'exemple ci-dessus, ce qui donne les résultats suivants :

Teneur en BeO (% en poids)	Tempé- rature de réaction (°C)	Rapport molaire vapeur/ carbone	Composition du gaz dégagé (volume %)					Dépôt de carbone
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	
30	950	4,0	53,0	5,2	19,5	20,8	1,5	Léger
30	1.000	4,0	54,3	7,6	19,5	17,0	0,5	Aucun
30	1.050	4,0	55,2	16,1	19,0	9,8	-	Aucun

Lorsqu'on effectue les expériences ci-dessus à une température de réaction de 950°C, on observe le dépôt d'une très faible quantité de carbone à partir de matières premières à forte teneur en carbone comme l'huile brute de Koweit.

EXEMPLE 3.

On soumet à un réformage à la vapeur d'eau de l'huile brute de Koweit en utilisant le catalyseur de l'exemple 2 (c'est-à-dire BeO/Al₂O₃ ayant une teneur en BeO de 30 % en poids) sous une pression de 15 30 kg/cm², ce qui donne les résultats suivants :

Teneur en BeO (% en poids)	Tempé- rature de réaction (°C)	Rapport molaire vapeur/ carbone	Composition du gaz dégagé (volume %)				Dépôt de carbone
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
30	1.050	4,0	57,2	12,1	13,2	18,0	Aucun

La Fig. 6 est un graphique montrant la relation entre la variation du taux de gazéification du carbone et la variation de la teneur en beryllium dans un catalyseur.

EXEMPLE 4.

5 La Fig. 7 montre les résultats d'une expérience de réformage à la vapeur d'eau sur une fraction légère d'une huile brute de Koweit en présence d'un catalyseur oxyde de calcium/oxyde d'aluminium. Les conditions expérimentales et les compositions du catalyseur dans l'expérience étaient les suivantes :

10 Propriétés de la fraction d'huile brute :

Point d'ébullition final 360°C

Densité 0,7835

Conditions opératoires :

Température 1000°C

15 Pression atmosphérique

Rapport molaire H₂O/C 4

Compositions des catalyseurs (% en poids) :

		Al ₂ O ₃	CaO	Autres matières minérales
20	1	99,0	0	1,0
	2	85,0	13,3	1,7
	3	78,1	20,0	1,9
	4	72,9	25,0	2,1
	5	60,4	37,1	2,5
	6	47,3	50,0	2,7
25	7	37,4	59,9	2,7

Il ressort clairement de la Fig. 7 qu'une teneur en oxyde de calcium supérieure à 10 %, et de préférence dans la gamme de 20 à 60 % en poids, empêche efficacement le dépôt de carbone.

30 Après des études sur la résistance au soufre des catalyseurs de l'invention, la Demanderesse a observé que ces catalyseurs étaient doués d'une très bonne activité, comme il est montré ci-dessous.

Comme le montrent les exemples suivants, le réformage à la va-

peur d'eau d'huiles brutes, même contenant 1 à 3 % en poids de soufre, peut s'effectuer sans provoquer de réduction notable de l'activité des catalyseurs. Cette observation a été expliquée par le fait que les composés soufrés tant de l'aluminium que du calcium (à 5 savoir Al_2S_3 et CaS) sont instables à haute température, surtout en présence de vapeur d'eau, et que, bien que le soufre des huiles brutes soit transformé en hydrogène sulfuré, il ne se forme ni CaS ni Al_2S_3 .

La recherche du soufre dans les catalyseurs après leur utilisation dans les exemples, par fluorescence aux rayons X, montre qu'ils ne contiennent pratiquement pas d'atomes de soufre.

On donnera ci-dessous des exemples de modes opératoires de réformage à la vapeur d'eau dans lesquels sont utilisés des catalyseurs de l'invention, afin de montrer plus clairement les effets de ceux-ci.

EXEMPLE 5.

On soumet au réformage à la vapeur d'eau une fraction de naphtha. La composition du catalyseur, la composition de la matière première, la composition du produit obtenu et le dépôt de carbone sont 20 les suivants :

Composition du catalyseur (% en poids)

Al_2O_3 : 47,3 CaO : 50,0

Autres matières minérales : 2,7

25 Propriétés de l'huile brute (fraction d'huile brute de Koweit) :

Point d'ébullition final 180°C

Densité 0,7413

Analyse élémentaire (% en poids)

C : 85,24 H : 14,74 S : traces

30 Rendement par rapport à l'huile brute (en volume) : 24,2 %

Conditions opératoires

Température 950°C

Pression atmosphérique

Rapport molaire H_2O/C 4

Vitesse spatiale 2200 h^{-1}

Composition des produits de la réaction (% en moles)

H_2 : 56,6 CO : 8,4 CO_2 : 18,0 CH_4 : 17,0

On n'observe aucun dépôt de carbone sur le catalyseur.

EXAMPLE 6.

On effectue le réformage à la vapeur d'eau d'une autre huile brute en utilisant le même catalyseur que dans l'exemple 5, ce qui donne les résultats suivants :

5 Propriétés de l'huile brute (fraction d'huile brute de Koweit) :

Point d'ébullition final 360°C

Densité 0,7835

Analyse élémentaire (% en poids) :

10 C : 85,34 H : 13,86 S : 1,26

Rendement par rapport à l'huile brute (en volume) : 61 %

Conditions opératoires :

Température 1000°C

15 Pression atmosphérique

Rapport molaire H₂O/C : 4

Vitesse spatiale 2300 h⁻¹

Composition du produit de la réaction (rapport molaire) :

20 H₂ : 59,5 CO : 10,5 CO₂ : 16,6 CH₄ : 13,4

On n'observe pas de dépôt de carbone sur le catalyseur.

Bien qu'on ait utilisé comme matière première une fraction contenant 1,26 % en poids de soufre, on n'a constaté aucune influence du soufre. On n'a pas observé de modification du catalyseur.

25 EXAMPLE 7.

On soumet au réformage à la vapeur d'eau une huile brute de Koweit en utilisant le même catalyseur que dans l'exemple 5, ce qui donne les résultats suivants :

Conditions opératoires :

30 Température 1100°C

Pression atmosphérique

H₂O/C (rapport molaire) 4

Vitesse spatiale 2400 h⁻¹

Composition du produit de la réaction (rapport molaire) :

35 H₂ : 65,6 CO : 12,8 CO₂ : 16,1 CH₄ : 5,5

On n'a détecté aucun dépôt de carbone sur le catalyseur. Bien qu'on ait utilisé comme matière première une fraction contenant 2,93 % en poids de soufre, on n'a observé aucune influence du soufre. On n'a constaté aucune modification du catalyseur.

EXEMPLE 8.

On effectue le réformage à la vapeur d'eau en utilisant le même catalyseur que dans l'exemple 5, dans les mêmes conditions que dans l'exemple 7, mais sous une pression de 30 kg/cm^2 , ce qui donne 5 les résultats suivants :

Conditions opératoires :

	Température	1050°C
	Pression	30 kg/cm^2
10	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (rapport molaire)	4
	Vitesse spatiale	2000 h^{-1}

Composition du produit de la réaction (rapport molaire) :

H_2 : 58,1 CO : 11,3 CO_2 : 13,4 CH_4 : 17,2

On n'a détecté aucun dépôt de carbone sur le catalyseur. Bien 15 qu'on ait utilisé comme matière première une fraction contenant 2,93 % en poids de soufre, on n'a observé aucune influence du soufre. Aucune modification du catalyseur n'a été constatée.

EXEMPLE 9.

Un mélange d'oxyde de beryllium, d'hydroxyde de calcium et d'hydroxyde d'aluminium est mélangé à de l'eau, moulé et calciné à 20 1300°C pendant plusieurs heures, ce qui fournit un catalyseur $\text{BeO-CaO-Al}_2\text{O}_3$.

Au moyen de ce catalyseur, on effectue un réformage à la vapeur d'eau de n-heptane et d'une huile brute de Koweit, ce qui donne 25 les résultats suivants :

La composition du catalyseur (en % en poids) est la suivante :

$\text{BeO} : 7,5 \quad \text{CaO} : 32,0 \quad \text{Al}_2\text{O}_3 : 59,0$

Matière première	Température de réaction (°C)	Rapport vapeur d'eau/carbonate	Composition du gaz dégagé (volume %)				
			H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4
n-heptane	900	3	53,0	3,5	19,5	21,0	3,0
huile brute de Koweit	950	4	53,7	5,1	19,5	20,2	1,5
" "	1.000	4	56,5	9,2	18,0	15,8	0,5
" "	1.050	4	58,5	15,4	16,0	10,5	-

EXEMPLE 10.

Un mélange d'oxyde de beryllium, de carbonate de strontium et 30 d'hydroxyde d'aluminium est mélangé à de l'eau, moulé et calciné par chauffage à 1300°C pendant plusieurs heures, ce qui fournit le

catalyseur $\text{BeO-SrO-Al}_2\text{O}_3$.

Au moyen de ce catalyseur, on effectue un réformage à la vapeur d'eau de n-heptane et d'une huile brute de Koweit, ce qui donne les résultats suivants :

5 La composition du catalyseur (en % en poids) est la suivante :

$$\text{BeO} : 6,4 \quad \text{SrO} : 30,8 \quad \text{Al}_2\text{O}_3 : 62,5$$

Matière première	Température de réaction (°C)	Rapport molaire vapeur d'eau/carbone	Composition du gaz dégagé (volume %)				
			H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4
n-heptane	900	3	52,5	4,2	19,0	21,2	3,1
huile brute de Koweit	950	4	55,1	5,5	19,0	19,0	1,4
" "	1.000	4	57,5	9,8	18,0	14,6	0,1
" "	1.050	4	58,2	15,8	16,0	10,5	-

EXEMPLE 11.

Des mélanges de carbonate de strontium, d'hydroxyde d'aluminium et d'hydroxyde de calcium dans les trois proportions suivantes 10 sont mélangés à de l'eau, moulés et calcinés par chauffage à 1300°C pendant plusieurs heures pour obtenir des catalyseurs $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$.

En utilisant les catalyseurs, on soumet au réformage à la vapeur d'eau du n-heptane et de l'huile brute de Koweit, ce qui donne les résultats suivants :

Matière première	Proportion (% en poids) SrO Al ₂ O ₃	Température de réaction (°C)	Composition du gaz dégagé (volume %)						
			Rapport molaire vapeur d'eau/ carbone	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	
n-heptane	10	45	900	3	52,7	3,5	19,7	21,0	3,2
n-heptane	20	40	900	3	52,2	3,8	19,5	21,5	3,2
n-heptane	30	35	900	3	51,0	3,2	19,7	23,2	3,2
Huile brute du Koweit	20	40	950	4	55,0	4,8	19,5	19,0	1,6
"	"	40	1.000	4	54,5	8,0	19,6	17,0	0,7
"	"	20	40	1.050	4	56,0	16,0	17,6	10,2
									-

On n'effectue le réformage à la vapeur d'eau à 950°C que dans le cas de l'huile brute de Koweit. Dans cet exemple, on observe un léger dépôt de carbone.

EXEMPLE 12.

5 En utilisant un catalyseur ayant la composition suivante : 36,2 % en poids de SrO, 35,5 % en poids de Al_2O_3 , 19,5 % en poids de CaO et 8,7 % en poids de BeO, on soumet une huile brute de Koweit à un réformage à la vapeur d'eau sous pression élevée, ce qui donne les résultats suivants :

10	Pression de réaction	30 kg/cm ²
	Température de réaction	1050°C
	Rapport vapeur d'eau/carbone	4,0
	Composition du gaz (moles %)	H ₂ : 56,3 CO : 12,0 CO ₂ : 1,30 CH ₄ : 18,5

15 La réaction est poursuivie pendant vingt-quatre heures, mais on n'observe aucun dépôt de carbone.

- REVENDICATIONS. -

1 - Procédé de fabrication de mélanges gazeux riches en hydrogène par réformage à la vapeur d'eau d'une charge d'hydrocarbures normalement liquides ou gazeux, caractérisé en ce qu'on chauffe 5 cette charge avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur de réformage constitué d'un oxyde d'aluminium à peu près exempt de silice, ce catalyseur pouvant éventuellement contenir de 10 à 60 % en poids d'au moins un oxyde de métal alcalino-terreux exempt de silice choisi parmi l'oxyde de beryllium, l'oxyde de calcium et l'oxyde 10 de strontium.

2 - Procédé suivant la revendication 1 mettant en oeuvre un craquage catalytique d'hydrocarbures qui sont sous forme de liquide ou de gaz, à la température ambiante et sous la pression atmosphérique, en présence de vapeur d'eau sous la pression atmosphérique 15 ou sous une pression élevée, caractérisé en ce qu'on utilise une température de réaction supérieure à 850°C, et on utilise comme catalyseur un produit calciné composé d'oxyde d'aluminium et d'au moins un oxyde choisi parmi l'oxyde de beryllium, l'oxyde de calcium et l'oxyde de strontium.

20 3 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est un produit fritté d'oxyde d'aluminium et de l'oxyde de métal alcalino-terreux.

4 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est un mélange d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de beryllium, un mélange d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de calcium, un mélange d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de beryllium et d'oxyde de calcium, ou un mélange d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de strontium et d'oxyde de calcium.

25 5 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la charge est une fraction légère d'huile brute ou de l'heptane.

6 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la charge est une huile brute du Koweit et le catalyseur est une composition binaire d'oxyde d'aluminium et de 20 à 40 % en poids d'oxyde de beryllium.

35 7 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la charge est une huile brute du Koweit et le catalyseur est une composition binaire d'oxyde d'aluminium et de 20 à 60 % en poids d'oxyde de calcium.

8 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que 40 la charge est une huile brute du Koweit et le catalyseur est une

composition (1) d'oxyde d'aluminium, (2) de 20 à 60 % en poids d'au moins un produit choisi parmi l'oxyde de calcium et l'oxyde de strontium, et (3) de 6 à 60 % en poids d'oxyde de beryllium.

9 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que 5 la charge est une huile brute du Koweit, et le catalyseur est une composition ternaire d'oxyde d'aluminium, de 20 à 60 % en poids d'oxyde de strontium et de 10 à 60 % en poids d'oxyde de calcium.

10 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la charge est une fraction légère d'une huile brute du Koweit ou un 10 mélange d'huile brute et d'huile légère.

11 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un eutectique cristallin choisi parmi l'oxyde de calcium/oxyde d'aluminium, l'oxyde de beryllium/oxyde d'aluminium et l'oxyde de strontium/oxyde d'aluminium.

15 — 12 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur comprend une composition frittée d'oxyde d'aluminium et d'au moins un produit choisi parmi l'oxyde de beryllium, l'oxyde de calcium et l'oxyde de strontium.

FIG. 1

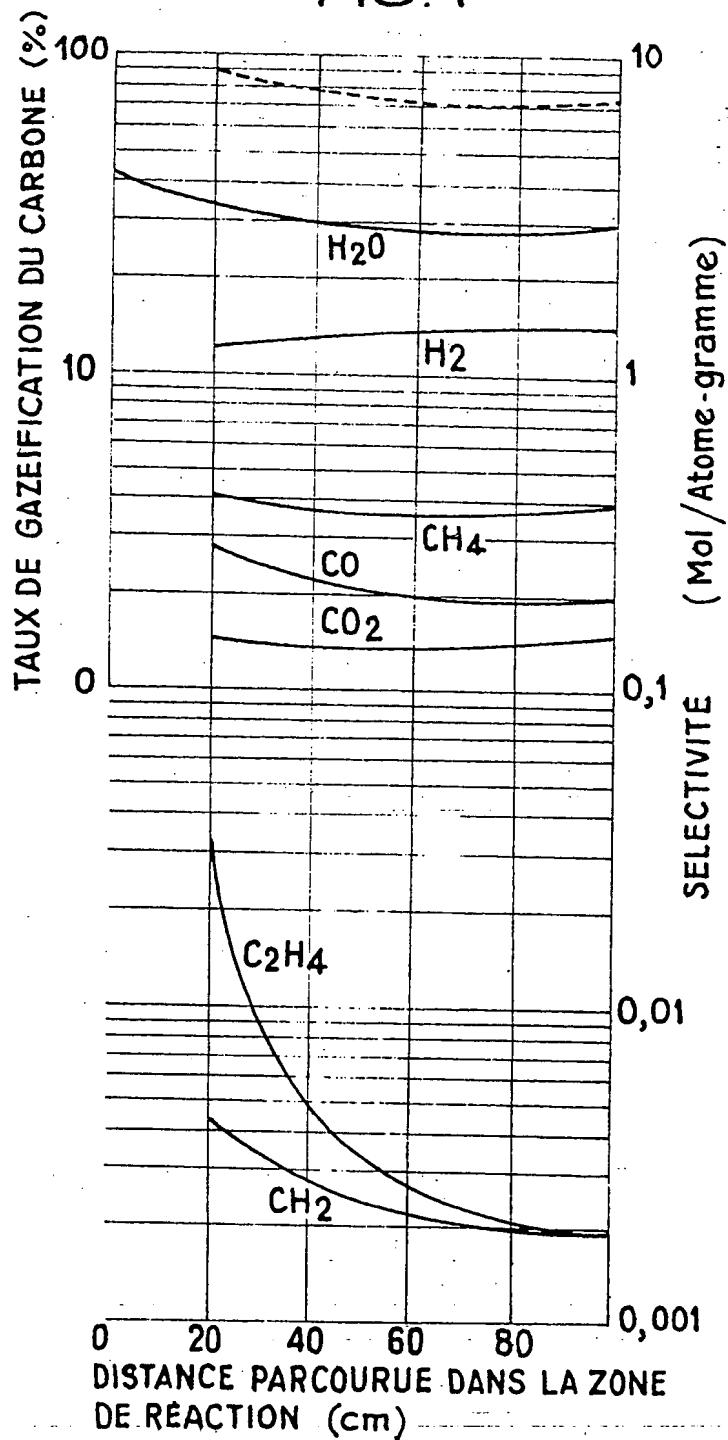


FIG. 2

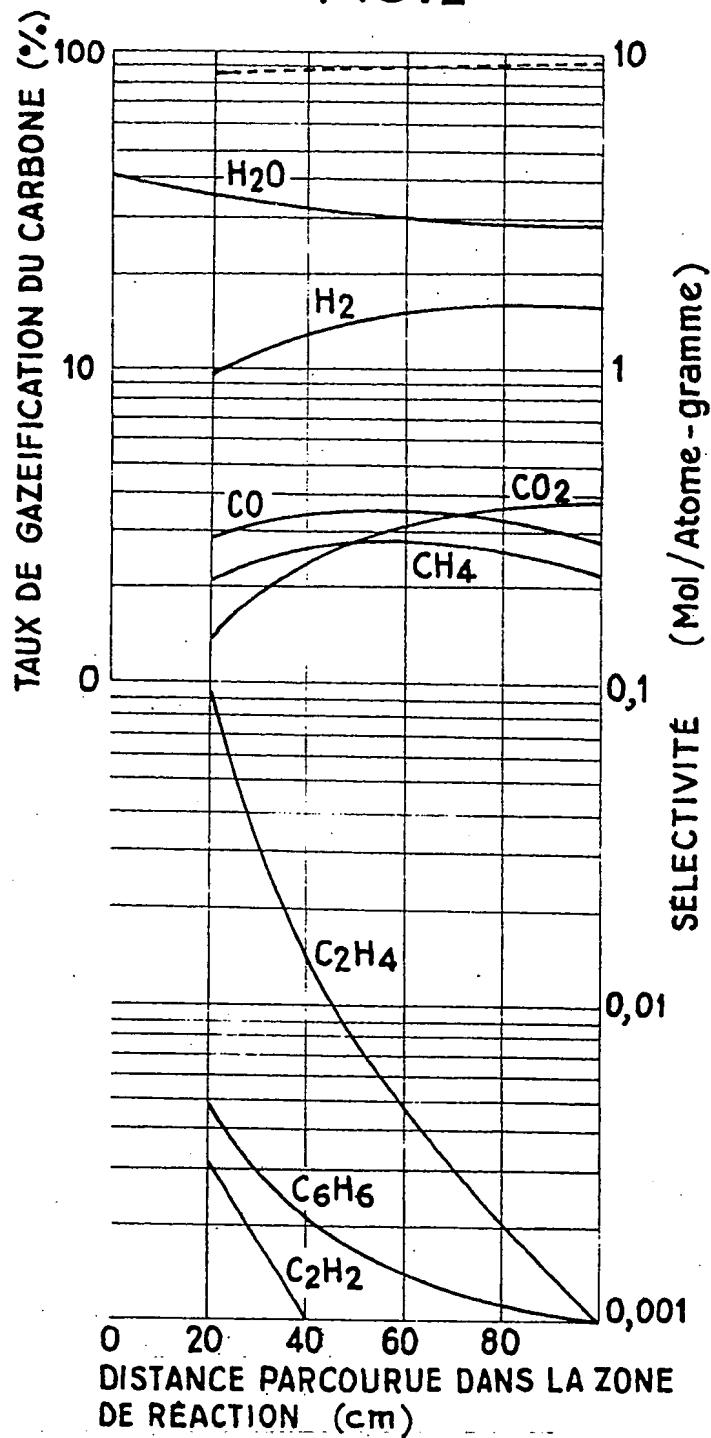
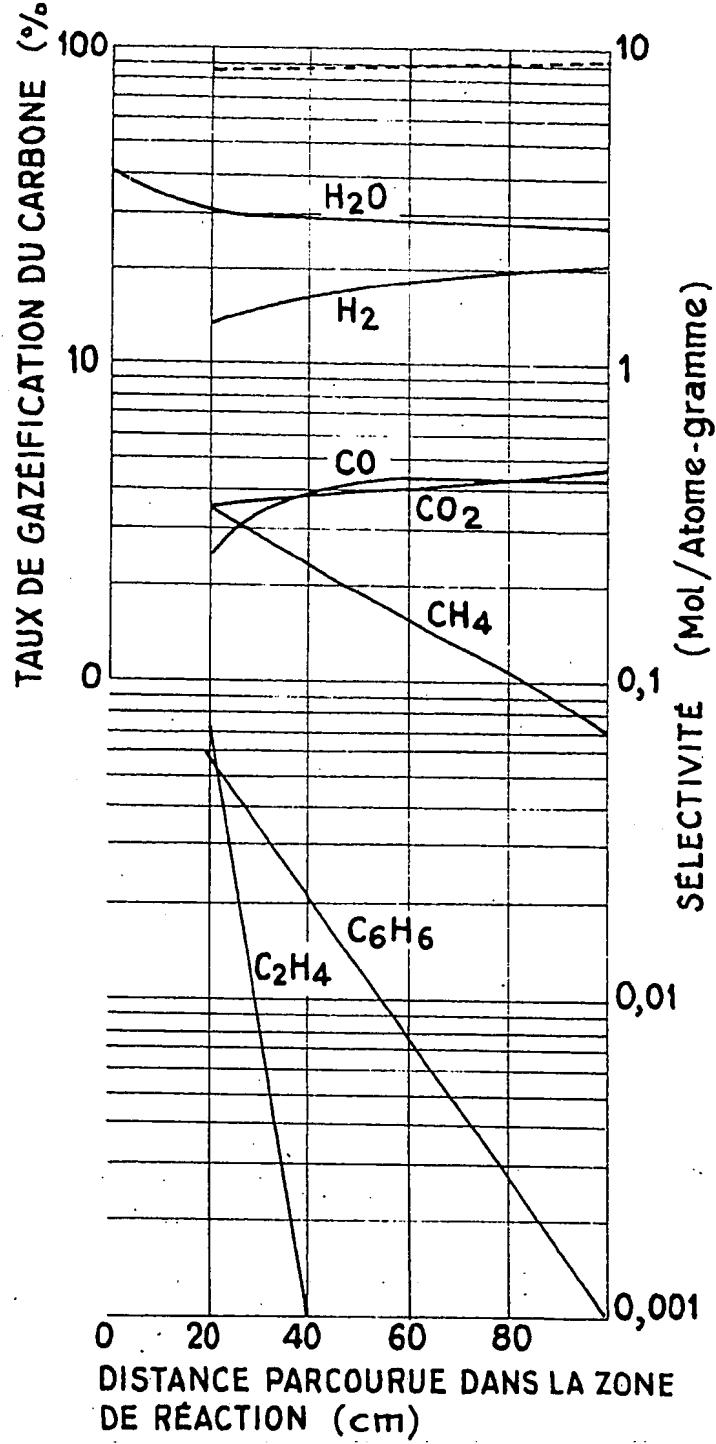


FIG. 3



71 31871

Pl. IV-6

2105253

FIG. 4

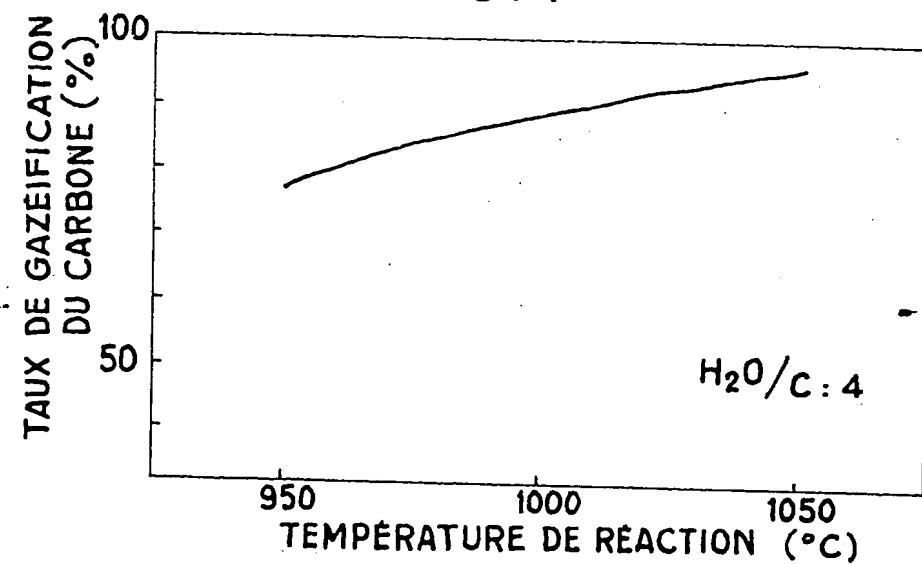
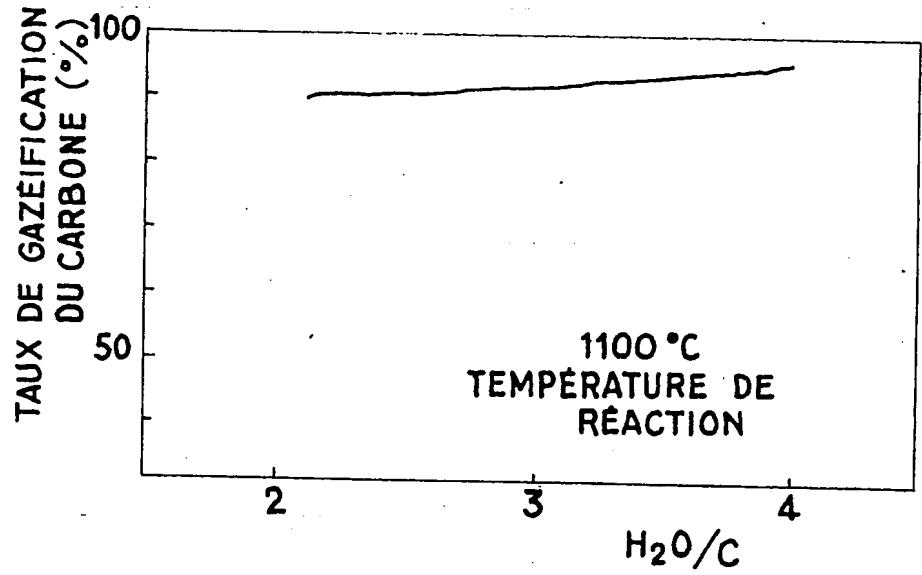


FIG. 5



71 31871

Pl. V-5

2105253

FIG. 6

